Über Nitro- und Amidochinolinaldehyde.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen Fakultät

der

Albert-Ludwigs-Universität

zu

Freiburg im Breisgau

von

Gustav Hildebrand

aus

Berlin.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Freiburg i. B.
Speyer & Kaerner, Universitätsbuchhandlung.
1913.

Dekan und Referent:

Professor Dr. Gattermann.

Druck von A. Bonz' Erben in Stuttgart.

Nœther[1] hat den zuerst von Howitz[2] dargestellten und von Howitz und Schwenk[3] eingehender untersuchten o-Chinolinaldehyd direkt zu nitrieren versucht, doch sind seine Bemühungen ergebnislos geblieben, da, wie später Eberhardt[4] gezeigt hat, die Nitrierung des o-Chinolinaldehyds nur bei Anwendung eines großen Überschusses von rauchender Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure und bei energischer Einwirkung in der Hitze gelingt. Um aber doch zu einem Nitro-o-Chinolinaldehyd zu gelangen, stellte Nœther aus ana-Nitro-ω-Chlor-o-Toluchinolin durch Umsetzung mit Jodkalium das entsprechende Jodid her und versuchte dieses durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure zu oxydieren. Man hätte erwarten sollen, daß aus dem Nitro-ω-Jod-o-Toluchinolin durch Oxydation leicht der entsprechende Aldehyd entstehen würde in analoger Weise, wie nach Howitz[5] das ω-Jod-o-Toluchinolin durch Oxydation unter den gleichen Umständen den o-Chinolinaldehyd liefert. Nœther erhielt aber nicht den gewünschten Aldehyd, sondern nur den Nitro-o-Chinobenzylalkohol, der sich merkwürdigerweise gegen weitere Oxydation sehr beständig zeigt.

Eberhardt[6] ist es später gelungen, durch mehrstündiges Kochen des ana-Nitro-o-Chinobenzyläthyläthers mit konzentrierter Salpetersäure den ana-Nitro-o-Chino-

---

[1] Nœther, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1910.
[2] B. 35, 1273 (1902).
[3] B. 38, 1280 (1905).
[4] Eberhardt, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1910.
[5] B. 35, 1274 (1902).
[6] Eberhardt, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1910.

linaldehyd, wenn auch nur in mäßiger Ausbeute, zu gewinnen. Bei der oben bereits erwähnten direkten Nitrierung des o-Chinolinaldehyds mit Salpeterschwefelsäure konnte Eberhardt sowohl das p-Nitro- als auch das ana-Nitroderivat, und zwar ersteres in größeren Mengen, erhalten.

Es war mir nun von Herrn Dr. Howitz die Aufgabe gestellt worden, zunächst die Methode für die Darstellung des ana-Nitrochinolinaldehyds zu verbessern und von diesem, von dem Eberhardt nur das Azin beschrieben hat, noch einige neue Derivate zur Charakterisierung darzustellen. Ferner schien es von Interesse, die Reduktion der beiden isomeren Nitrochinolinaldehyde zu den entsprechenden Amidoaldehyden auszuführen und diese durch Derivate sowohl bezüglich der Aldehyd- als auch der Amidogruppe zu kennzeichnen.

Von den Amidoaldehyden aus wollte ich nach Sandmeyer zu den halogenierten Aldehyden gelangen, doch konnte ich diesen Plan aus Mangel an Material nicht ausführen, da die Ausbeuten an Nitroaldehyden und besonders an den entsprechenden Amidoverbindungen sehr ungünstig sind.

Im Anschluß an die vorstehenden Arbeiten habe ich versucht, die von Nœther[1] dargestellten ana-Nitro-o-Chinobenzyläthyl- und Methyläther zu reduzieren und die so erhaltenen Amidoderivate zu untersuchen. Auch hierbei sind die Ausbeuten sehr mäßig, und die entstandenen Produkte lassen sich schwer rein gewinnen. Ich hoffte, diese Amidoäther nach der Methode von Sandmeyer in Halogenäther überführen und die erhaltenen Halogen-o-Chinobenzyläther später durch Kochen mit Salpetersäure in die entsprechenden Chinolinaldehyde überführen zu können, doch lieferte die Sandmeyersche Reaktion in diesem Fall nicht die gewünschten Verbindungen.

[1] Nœther, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1910.

Um die schon von Eberhardt[1] dargestellten ana- und p-Nitrochinolinaldehyde eingehender zu untersuchen und sie zu Amidoaldehyden zu reduzieren, mußte ich mir größere Mengen dieser Nitroaldehyde herstellen. Ich suchte daher zunächst die vorteilhafteste Darstellungsmethode des ana-Nitro-o-Chinolinaldehyds zu ermitteln.

Da Nœther[2] bei seinem Versuch, das ana-Nitro-ω-Jod-o-Toluchinolin zum ana-Nitrochinolinaldehyd zu oxydieren, bei Anwendung einer Mischung gleicher Volumteile konzentrierter Salpetersäure und Wasser nicht den Aldehyd, sondern den ana-Nitro-o-Chinobenzylalkohol erhielt, so versuchte ich, die Oxydation durch Anwendung konzentrierterer Salpetersäure und längeres Erhitzen zu erreichen. Ich erhitzte das Nitrojodtoluchinolin mit der ungefähr zehnfachen Menge konzentrierter Salpetersäure (sp. Gew. 1,4) bis zum Verschwinden der Joddämpfe und kochte danach noch 5—10 Min., indem ich die verdampfte Salpetersäure von Zeit zu Zeit ersetzte. Nach Verdünnen mit viel Wasser und Neutralisieren mit Natronlauge unter guter Eiskühlung erhielt ich den Nitroaldehyd in reinem Zustand. Die Ausbeute betrug etwa 40% des angewandten Nitro-Jodtoluchinolins.

Eberhardt[3] hat den ana-Nitro-o-Chinolinaldehyd durch Kochen des ana-Nitro-o-Chinobenzyläthyläthers

---

[1] Eberhardt, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1910.
[2] Nœther, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1910.
[3] Eberhardt, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1910.

mit dem zehnfachen Gewicht konzentrierter Salpetersäure erhalten. Da ich nach diesem Verfahren nur sehr schlechte Ausbeuten erhielt, so suchte ich die günstigsten Bedingungen für die Bildung des Aldehyds genauer zu ermitteln, sowohl was die Konzentration und Menge der Salpetersäure als auch die Dauer des Erhitzens betrifft. Die Versuche ergaben, daß man die besten Ausbeuten erhält, wenn man auf 1 Gewichtsteil Nitroäther 10 Gewichtsteile rauchende und 6 Gewichtsteile konzentrierte Salpetersäure anwendet. Ferner zeigte es sich, daß der Nitroaldehyd sich erst nach 3stündigem Kochen zu bilden beginnt, da wahrscheinlich zuerst Zwischenstufen entstehen, und daß er selbst durch 6—7stündiges Kochen von der Säure nur wenig angegriffen wird. Noch etwas bessere Ausbeuten als durch Oxydation des Nitro-o-Chinobenzyläthyläthers erhielt ich bei Anwendung des entsprechenden Methyläthers (50—60% des angewandten Methyläthers). Da man, von gleichen Mengen ω-Chlortoluchinolin ausgehend, nach der zuletzt besprochenen Methode den Nitroaldehyd in kürzerer Zeit und mit besserer Ausbeute erhält, als durch Oxydation des Nitrojodtoluchinolins, so stellte ich ihn immer durch Oxydation des Nitromethyläthers mit Salpetersäure dar.

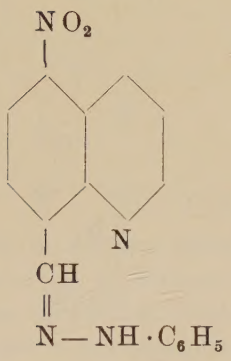
Derivate des ana-Nitro-o-Chinolinaldehyds.

Da Eberhardt[1] nur das Azin des ana-Nitro-o-Chinolinaldehyds beschrieben hat, so stellte ich zur weiteren Charakterisierung noch mehrere Derivate her und führte auch einige Kondensationen mit Amidochinolinen aus, die zum Teil sehr gut kristallisierende Verbindungen ergaben.

---

[1] Eberhardt, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1910.

Phenylhydrazon.



0,7 g Aldehyd werden in Eisessig gelöst mit 0,5 g Phenylhydrazin, ebenfalls in Eisessig gelöst, versetzt und 10 Minuten auf dem Dampfbade erhitzt. Nach kurzer Zeit, besonders rasch beim Erkalten, scheiden sich grünschillernde lange Kristallnadeln aus, die aus Eisessig umkristallisiert werden. Sie zeigen einen Schmelzpunkt von 205° und lösen sich in Säuren mit violetter Farbe auf.

Analyse.

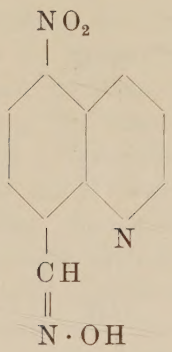
Stickstoffbestimmung:

Sbst.: 0,1134 g; N: 20,4 ccm (29°, 744 mm)

$C_{16}H_{12}O_2N_4$ (Mol.-Gew. 292)

Berechnet:	Gefunden:
19,19% N.	19,11% N.

Oxim.



Eine alkoholische Lösung von 0,7 g Aldehyd wird mit einer wässrigen Lösung von 0,4 g salzsaurem Hydroxylamin versetzt und 10 Minuten auf dem Dampfbad erhitzt. Nachdem man die Flüssigkeit durch Zusatz von Soda neutralisiert hat, läßt man erkalten. Das Oxim scheidet sich dabei in Form gelber Kristalle aus, die abfiltriert und mit wässrigem Alkohol ausgewaschen werden. Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhält man gelbe Nadeln, die sich bei 228—230° zersetzen.

Analyse:

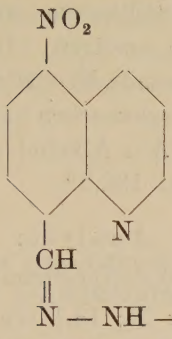
Stickstoffbestimmung:

Sbst.: 0,1310 g; N: 22,9 ccm (23°, 745 mm)

$C_{10}H_7O_3N_3$ (Mol.-Gew. 217)

Berechnet:	Gefunden:
19,36% N.	19,21% N.

Semicarbazon.



1 g Aldehyd wird in Alkohol gelöst und mit einer wässrigen Lösung von 0,7 g Semicarbazidchlorhydrat versetzt. Nach kurzem Erwärmen bildet sich ein feiner gelber Niederschlag des Semicarbazons, der abfiltriert, mit Alkohol und Wasser ausgewaschen und getrocknet wird. Aus Eisessig kristallisiert das Semicarbazon in Form mikrokristallinischer gelber Nadeln, die bei ca. 265° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse:

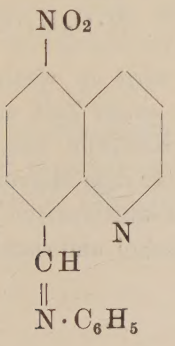
Stickstoffbestimmung:

Sbst.: 0,1239 g; N: 30,3 ccm (23°, 745 mm)

$C_{11}H_9O_3N_5$ (Mol.-Gew. 259,1)

Berechnet:	Gefunden:
27,04% N.	26,87% N.

Anilid.



Die alkoholische Lösung von 0,7 g Aldehyd wird mit 0,45 g frisch destilliertem Anilin 5 Minuten lang auf dem Dampfbade erwärmt. Beim Erkalten bilden sich gelbe seidenglänzende Kristallnadeln, die abfiltriert, mit etwas Alkohol ausgewaschen und auf einem Tonteller getrocknet werden. Aus Alkohol umkristallisiert zeigen sie den Schmelzpunkt 136,5°.

Analyse:

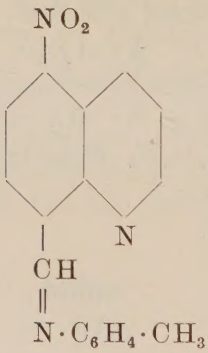
Stickstoffbestimmung:

Sbst.: 0,0928 g; N: 13,1 ccm (27°, 745 mm)

$C_{16}H_{11}O_2N_3$ (Mol.-Gew. 277)

Berechnet:	Gefunden:
15,17% N.	15,18% N.

o-Toluidid.



0,6 g Aldehyd wird in wenig Alkohol gelöst und mit 0,4 g o-Toluidin einige Zeit erhitzt. Beim Erkalten scheiden sich gelbe Kristalle aus, die sich zu Kugeln zusammenballen. Unter dem Mikroskop betrachtet stellen sich diese Kugeln als konzentrisch angeordnete Kristallnadeln dar. Aus Alkohol umkristallisiert zeigen sie den Schmelzpunkt 126°.

Analyse:

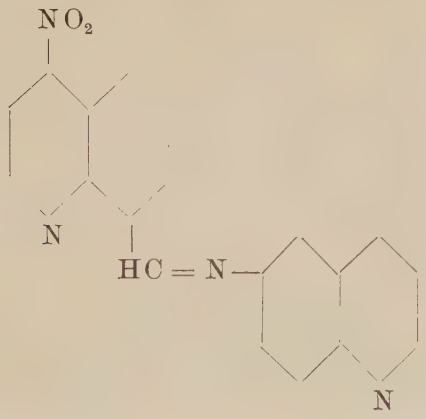
Stickstoffbestimmung:

Sbst.: 0,0938 g; N: 12,6 ccm (25,5°, 745 mm)

$C_{17}H_{13}O_2N_3$ (Mol.-Gew. 291,1)

Berechnet:	Gefunden:
14,44% N.	14,54% N.

Kondensation des ana-Nitro-o-Chinolinaldehyds mit p-Amidochinolin.



Ungefähr gleiche Mengen von Aldehyd und von p-Amidochinolin werden in wenig heißem Alkohol gelöst und etwa 1 Stunde lang am Rückflußkühler auf dem Dampfbade erhitzt. Beim Abkühlen, ev. beim Verdünnen mit Wasser, fallen gelbe Kristallnädelchen aus, die aus Alkohol umkristallisiert werden. F. P. 204°.

Analyse.

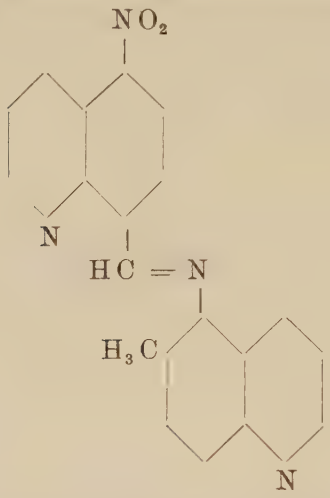
Stickstoffbestimmung:

Sbst.: 0,1534 g; N: 24,0 ccm (20°, 730 mm)

$C_{19}H_{12}O_2N_4$ (Mol.-Gew. 328)

Berechnet:	Gefunden:
17,09% N.	17,09% N.

Kondensation des ana-Nitro-o-Chinolinaldehyds mit ana-Amido-p-Toluchinolin.



Die Lösung gleicher Mengen von Nitroaldehyd und ana-Amido-p-Toluchinolin in Alkohol wird ungefähr 1 Stunde lang am Rückflußkühler erhitzt. Beim Abkühlen scheiden sich rote seidenglänzende Kristallnadeln ab, die sich beim Abfiltrieren zu einem Filz zusammensetzen. Um sie völlig rein zu erhalten, kristallisiert man sie aus Alkohol um. Sie enthalten 1 Molekül Kristallwasser und schmelzen bei 184°.

Analyse.

1. Wasserbestimmung:

Sbst.: 0,1296 g; H_2O: 0,0054 g

$C_{20}H_{14}O_2N_4 \cdot H_2O$ (Mol.-Gew. 360)

Berechnet:	Gefunden:
5,0 % H_2O.	4,16 % H_2O.

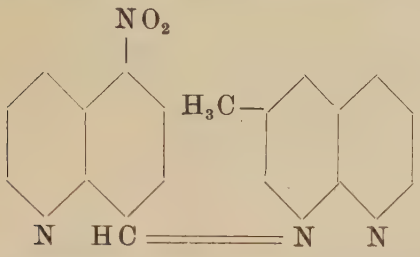
2. Stickstoffbestimmung:

Sbst.: 0,1232 g; N: 18,5 ccm (24°, 744 mm)

$C_{20}H_{14}O_2N_4$ (Mol.-Gew. 342)

Berechnet:	Gefunden:
16,39 % N.	16,39 % N.

Kondensation des ana-Nitro-o-Chinolinaldehyds mit o-Amido-p-Toluchinolin.



Ungefähr gleiche Mengen Nitroaldehyd und o-Amido-p-Toluchinolin, beide in wenig heißem Alkohol gelöst, werden 1—2 Stunden am Rückflußkühler auf dem Dampfbade erhitzt. Beim Abkühlen und Verdünnen mit Wasser bildet sich zuerst eine ölige Trübung, aus der sich bald gelbbraune warzenförmige Kristalle abscheiden, die aus Alkohol umkristallisiert bei 149° schmelzen.

Analyse.

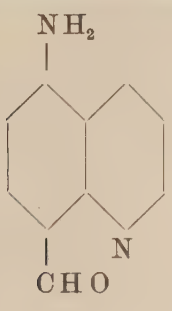
Stickstoffbestimmung:

Sbst.: 0,1409 g; N: 21,3 ccm (24°, 743 mm)

$C_{20}H_{14}O_2N_4$ (Mol.-Gew. 342)

Berechnet:	Gefunden:
16,39% N.	16,48% N.

ana-Amido-o-Chinolinaldehyd.



Führt man die Reduktion des ana-Nitro-o-Chinolinaldehyds in bekannter Weise mit Eisenpulver und etwas Essigsäure aus und kocht nach dem Neutralisieren mit Wasser aus, so kann man den Amidoaldehyd aus dem wässrigen Auszuge beim Erkalten in langen hellgelben Nadeln erhalten. Jedoch ist die Ausbeute nur gering, und bei zu langem Kochen mit Wasser scheint sich der Amidoaldehyd zu verändern, da sich dann nebenbei auch ein amorpher flockiger brauner Niederschlag abscheidet, der nur schwer von den Kristallen zu trennen ist. Ein reineres Produkt erhält man durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure. Löst man 2 g ana-Nitro-o-Chinolinaldehyd in wenig konzentrierter Salzsäure und fügt unter guter Eiskühlung allmählich eine Lösung von 7 g Zinnchlorür in konzentrierter Salzsäure hinzu, so bildet sich ein dicker zuerst gelber, später rotwerdender kristallinischer Niederschlag des Zinndoppelsalzes. Nach viertelstündigem Erhitzen auf dem Dampfbade verdünnt man mit viel Wasser und versetzt die Flüssigkeit unter guter Eiskühlung so lange mit Natronlauge, bis alles Zinnhydroxyd wieder gelöst ist. Der Amidoaldehyd scheidet sich dabei in langen hellgelben Nadeln aus, die meist nur geringe Verunreinigungen enthalten und zur Darstellung der Derivate direkt benutzt werden können. Zur weiteren Reinigung kann man den Niederschlag, nachdem man ihn sorgfältig mit Wasser ausgewaschen und getrocknet hat, aus heißem Wasser oder besser aus wässrigem Alkohol umkristallisieren. Der Amidoaldehyd kristallisiert in Form gelber Nadeln oder Prismen und zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen. DieAusbeute beträgt ungefähr 30% der Theorie.

Analyse.

1. Stickstoffbestimmung:

Sbst.: 0,1017 g; N: 14,9 ccm (26°, 747 mm)

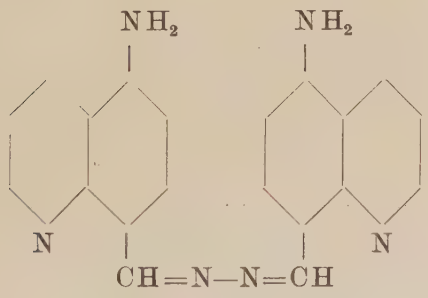
$C_{10}H_8ON_2$ (Mol.-Gew. 172)

Berechnet:	Gefunden:
16,28% N.	15,89% N.

2. Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung:
Sbst.: 0,1176 g; CO_2: 0,3015 g; H_2O: 0,0498 g

Berechnet:	Gefunden:
69,74% C.	69,92% C.
4,65% H.	4,74% H.

Azin des ana-Amido-o-Chinolinaldehyds.



Der Amidoaldehyd wird in Alkohol gelöst und mit einer heißen gesättigten wässrigen Lösung der nötigen Menge Hydrazinsulfat einige Zeit gekocht, wobei ein orangefarbener flockiger Niederschlag ausfällt. Man neutralisiert mit kohlensaurem Natron oder Ammoniak, filtriert den Niederschlag ab und wäscht ihn mit Alkohol und Wasser aus. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol erhält man das Azin in Form von orangefarbenen feinen Nädelchen, die bei 317° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse.

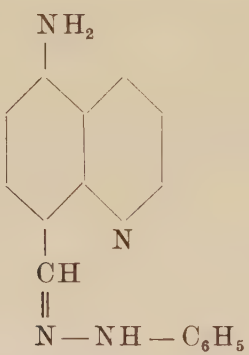
Stickstoffbestimmung:

Sbst.: 0,1170 g; N: 26,2 ccm (24°, 737 mm)

$C_{20}H_{16}N_6$ (Mol.-Gew. 340)

Berechnet:	Gefunden:
24,71% N.	24,21% N.

Phenylhydrazon des ana-Amido-o-Chinolinaldehyds.



0,5 g Amidoaldehyd und 0,4 g Phenylhydrazin, beide in Alkohol gelöst, werden kurze Zeit zusammen erhitzt. Nach längerem Stehen und Verdünnen mit Wasser scheidet sich das Hydrazon in Form glänzender brauner Nadeln ab, die aus Alkohol umkristallisiert werden. In Eisessig und auch in Mineralsäuren lösen sie sich äußerst leicht mit intensiv violetter Farbe. F. P. 167°.

Analyse.

Stickstoffbestimmung:

Sbst.: 0,1106 g; N: 21,2 ccm (25°, 755 mm)

$C_{16}H_{14}N_4$ (Mol.-Gew. 262)

Berechnet:	Gefunden:
21,39% N.	21,14% N.

Semicarbazon des ana-Amido-o-Chinolinaldehyds.

Der Amidoaldehyd wird in heißem Alkohol gelöst und mit der wässrigen Lösung der ungefähr gleichen Menge Semicarbazidchlorhydrat erhitzt. Das Semicarbazon scheidet sich als gelber kristallinischer Niederschlag aus, der abfiltriert und mit wässrigem Alkohol ausgewaschen wird. Die Kristalle werden aus Alkohol, dem man etwas Wasser zusetzt, umkristallisiert. Sie enthalten $2^1/_2$ Moleküle Kristallwasser und schmelzen bei 242°.

Analyse.

1. Wasserbestimmung:

Sbst.: 0,1178 g; H_2O: 0,0190 g

$C_{11}H_{11}ON_5 + 2^1/_2\ H_2O$ (Mol.-Gew. 274)

Berechnet:	Gefunden:
16,42% H_2O.	16,13% H_2O.

2. Stickstoffbestimmung:

Sbst.: 0,0976 g; N: 26,5 ccm (22°, 756 mm)

$C_{11}H_{11}ON_5$ (Mol.-Gew. 229,1)

Berechnet:	Gefunden:
30,57% N.	30,44% N.

Salzsaures Salz des ana-Amido-o-Chinolinaldehyds.

Der Amidoaldehyd wird in verdünnter Salzsäure gelöst, von ungelösten Verunreinigungen abfiltriert, und das Filtrat auf dem Dampfbade ziemlich weit eingedampft. Beim Abkühlen scheidet sich das salzsaure Salz in gut ausgebildeten derben rotbraunen Nadeln ab, die bei 350° noch nicht schmelzen. Beim Erhitzen auf 100° verlieren sie 1 Molekül Kristallwasser.

Analyse.

1. Wasserbestimmung:

Sbst.: 0,2085 g; H_2O: 0,0175 g

$C_{10}H_9ON_2Cl + H_2O$ (Mol.-Gew. 226,5)

Berechnet:	Gefunden:
7,93 % H_2O.	8,39 % H_2O.

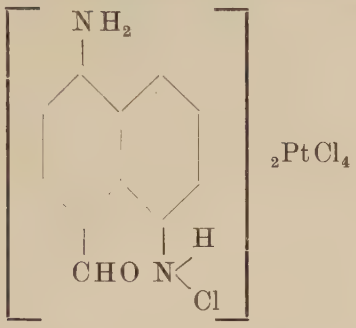
2. Chlorbestimmung:

Sbst.: 0,1088 g; AgCl: 0,0746 g

$C_{10}H_9ON_2Cl$ (Mol.-Gew. 208,5)

Berechnet:	Gefunden:
17,01 % Cl.	16,96 % Cl.

Platindoppelsalz des ana-Amido-o-Chinolinaldehyds.



Der Amidoaldehyd wird in verdünnter Salzsäure gelöst und mit einem Überschuß von Platinchlorid versetzt. Das Platinsalz fällt als gelber kristallinischer Niederschlag aus. Die Kristalle sind wasserfrei und zersetzen sich ohne zu schmelzen bei ca. 295°.

Analyse.

Platinbestimmung:

Sbst.: 0,1613 g; Pt: 0,0413 g

$(C_{10}H_8ON_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ (Mol.-Gew. 754)

Berechnet:	Gefunden:
25,89% Pt.	25,61% Pt.

Acetylverbindung des ana-Amido-o-Chinolinaldehyds.

Der Amidoaldehyd wird in Eisessig gelöst und mit Essigsäureanhydrid mehrere Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Man verdünnt dann mit Wasser und macht die Lösung mit Soda alkalisch, wobei sich die Acetylverbindung in Form von hellbraunen Nädelchen abscheidet. Die Kristalle enthalten 1 Molekül Wasser und schmelzen bei 202°.

Analyse.

1. Wasserbestimmung:

Sbst.: 0,1221 g; H_2O: 0,0095 g

$C_{12}H_{10}O_2N_2 + H_2O$ (Mol.-Gew. 232)

Berechnet:	Gefunden:
7,76% H_2O.	7,78% H_2O.

2. Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung:

Sbst.: 0,0996 g; CO_2: 0,2456 g; H_2O: 0,0460 g

$C_{12}H_{10}O_2N_2$ (Mol.-Gew. 214)

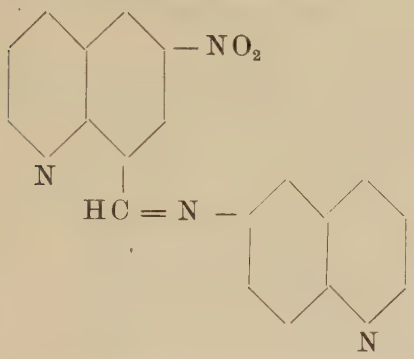
Berechnet:	Gefunden:
67,29% C.	67,25% C.
4,67% H.	5,17% H.

Derivate des p-Nitro-o-Chinolinaldehyds.

Der nach Eberhardt[1] durch direkte Nitrierung des o-Chinolinaldehyds dargestellte p-Nitro-o-Chinolinaldehyd verhält sich ähnlich wie der ana-Nitro-o-Chinolinaldehyd; er bildet außer den schon von Eberhardt beschriebenen Derivaten auch Kondensationen mit Amidochinolinen und läßt sich ohne besondere Schwierigkeiten zu p-Amido-o-Chinolinaldehyd reduzieren. Da der p-Nitro-o-Chinolinaldehyd nur in ungenügender Ausbeute zu erhalten ist, so konnte ich von dem p-Amido-o-Chinolinaldehyd nur wenige Derivate herstellen, die sich etwas schwerer bildeten als beim ana-Amido-o-Chinolinaldehyd.

[1] F. Eberhardt, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1910.

Kondensation des p-Nitro-o-Chinolinaldehyds mit p-Amidochinolin.



Gleiche Mengen von Aldehyd und p-Amidochinolin werden in wenig heißem Alkohol gelöst und 1 Stunde am Rückflußkühler auf dem Dampfbade erhitzt. Beim Abkühlen und Verdünnen mit Wasser scheiden sich grünlichgelbe Kristalle aus, die einen Schmelzpunkt von 236° zeigen.

Analyse.

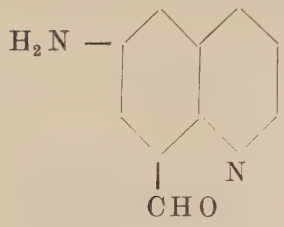
Stickstoffbestimmung:

Sbst.: 0,1341 g; N: 20,2 ccm (21°, 756 mm)

$C_{19}H_{12}O_2N_4$ (Mol.-Gew. 328)

Berechnet:	Gefunden:
17,09 % N.	16,97 % N.

p-Amido-o-Chinolinaldehyd.



Die Reduktion des p-Nitro-o-Chinolinaldehyds gelingt am besten mit Zinnchlorür und Salzsäure. 1 g p-Nitroaldehyd wird in konzentrierter Salzsäure gelöst und unter Kühlung allmählich mit einer Lösung von 3,35 g Zinnchlorür in konzentrierter Salzsäure versetzt. Es fällt sofort ein braunes Zinndoppelsalz aus. Nach viertelstündigem Erhitzen auf dem Dampfbade wird mit viel Wasser verdünnt und unter guter Eiskühlung mit Kalilauge im Überschuß versetzt, um das Zinnhydroxyd in Lösung zu bringen. Der p-Amido-o-Chinolinaldehyd scheidet sich in hellgelben Kristallnadeln aus, die nur geringe Verunreinigungen enthalten und zur Darstellung von Derivaten direkt benutzt werden können. Zur weiteren Reinigung zieht man den gut getrockneten Niederschlag mit Benzol aus und überschichtet die Benzollösung vorsichtig mit Ligroin. Nach längerem Stehen bildet sich von der Berührungsschicht aus ein gelber kristallinischer aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag von Amidoaldehyd, der abfiltriert, mit Ligroin ausgewaschen und im Trockenschrank bei 100° getrocknet wird. Er schmilzt bei 144°. Die Ausbeute beträgt ca. 40% des angewendeten Nitroaldehyds.

Analyse.

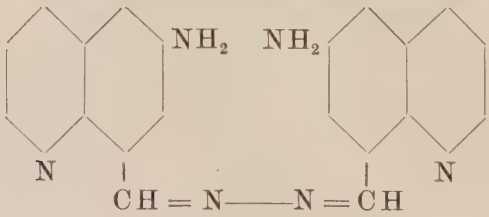
Stickstoffbestimmung:

Sbst.: 0,1276 g; N: 18,8 ccm (18°, 742 mm)

$C_{10}H_8ON_2$ (Mol.-Gew. 172)

Berechnet:	Gefunden:
16,28% N.	16,52% N.

Azin des p-Amido-o-Chinolinaldehyds.



Die alkoholische Lösung des Amidoaldehyds wird mit der gleichen Menge Hydrazinsulfat, das in wenig Wasser gelöst ist, versetzt und ungefähr eine Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wird mit Soda alkalisch gemacht, wobei das Azin als flockiger gelber Niederschlag ausfällt. Durch Umkristallisieren aus wässrigem Alkohol erhält man kleine gelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 295°.

Analyse.

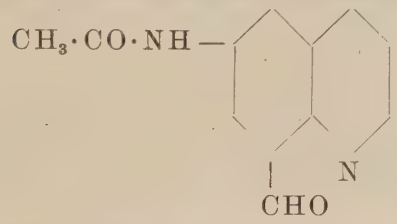
Stickstoffbestimmung:

Sbst.: 0,1664 g; N: 36,2 ccm (22°, 750 mm)

$C_{20}H_{16}N_6$ (Mol.-Gew. 340)

Berechnet:	Gefunden:
24,7% N.	24,2% N.

Acetylverbindung des p-Amido-o-Chinolinaldehyds.



Der Amidoaldehyd wird in Benzol gelöst, mit Essigsäureanhydrid versetzt, und längere Zeit im Vakuumexsikkator stehen gelassen. Nachdem der größte Teil der Flüssigkeit verdunstet ist, wird mit Wasser verdünnt und mit Ammoniak neutralisiert. Die Acetylverbindung fällt in Form feiner glänzender Nadeln aus, die aus heißem Wasser umkristallisiert werden und sich beim Abfiltrieren zu einem Filz zusammensetzen. Sie zeigen einen Schmelzpunkt von 250°.

Analyse.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung:

Sbst.: 0,1047 g; CO_2: 0,2586 g; H_2O: 0,0438 g

$C_{12}H_{10}O_2N_2$ (Mol.-Gew. 214)

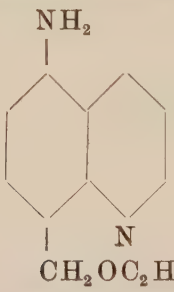
Berechnet:	Gefunden:
67,29% C.	67,36% C.
4,67% H.	4,68% H.

Es war meine Absicht, die Amidogruppe der Amidoaldehyde nach dem Verfahren von Sandmeyer über die Diazoverbindungen durch Halogen zu ersetzen und so zu halogenierten Aldehyden zu gelangen. Da aber schon die Darstellung der Nitroaldehyde keine guten Ausbeuten liefert und auch bei der Reduktion zu Amidoaldehyden viel Material verloren geht, so schien dieser Weg nicht zweckmäßig zu sein.

Da der Nitroäthyläther des o-Chinobenzylalkohols nach den Angaben von Nœther[1] leicht und in guter Ausbeute darstellbar ist, so hoffte ich, durch Reduktion der Nitrogruppe dieses Äthyläthers einen Stoff zu bekommen, der sich für die Sandmeyersche Reaktion gut eignen würde. Durch nachherige Oxydation der Oxäthylgruppe wollte ich dann auf diesem Wege zu den halogenierten Aldehyden gelangen.

Ich unterwarf daher den Äthyläther des ana-Nitro-o-Chinobenzylalkohols der Reduktion und charakterisierte den daraus entstandenen Amidoäther durch einige Derivate.

ana-Amido-o-Chinobenzyläthyläther.



[1] P. Nœther, Inaug.-Diss. Freiburg i. B. 1910.

Als bestes Reduktionsmittel für den zuerst von Nœther[1] dargestellten ana-Nitro-o-Chinobenzyläthyläther erwies sich Eisenpulver. Die etwa 7fache Menge Eisenpulver wurde in einer Porzellanschale mit wenig Wasser zu einem Brei angerührt und auf dem Dampfbade erwärmt. Nach Hinzufügen einiger Tropfen Essigsäure wurde der Nitroäthyläther allmählich in kleinen Portionen zugegeben und gut mit dem Eisenpulver verrührt und das verdampfte Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt. Nach beendeter Reduktion wurde das Gemisch mit Soda neutralisiert, fast bis zur Trockne eingedampft, und der Rückstand mehrere Male mit Äther ausgekocht. Beim Verdunsten des Äthers bleibt ein rötlicher dickflüssiger Rückstand von Amidoäthyläther, der zur Darstellung der Derivate direkt benutzt werden kann. Dieses Rohprodukt erstarrt erst nach sehr langem Stehen, und auch dann nur teilweise, kristallinisch. Zur Reinigung des Produktes wurde die im Vakuumexsikkator getrocknete breiige Masse in Benzol gelöst, von Verunreinigungen abfiltriert und das Filtrat mit Ligroin sorgfältig überschichtet. Nach längerem Stehen bildeten sich gelbe Kristallnadeln von ana-Amido-o-Chinobenzyläthyläther, deren Schmelzpunkt bei 95° liegt. Ausbeute ca. 30% des angewendeten Nitroäthyläthers.

Analyse.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung:

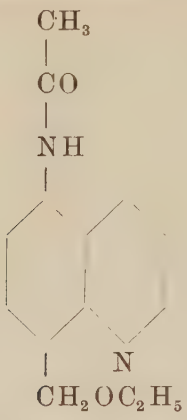
Sbst.: 0,1444 g; CO_2: 0,3786 g; H_2O: 0,0912 g

$C_{12}H_{14}ON_2$ (Mol.-Gew. 202)

Berechnet:	Gefunden:
71,29% C.	71,50% C.
6,93% H.	7,07% H.

[1] P. Nœther, Inaug.-Diss. Freiburg i. B. 1910.

Acetylverbindung des ana-Amido-o-Chinobenzyl-äthyläthers.



Der Amidoäthyläther wird in wenig trocknem Benzol gelöst und mit Essigsäureanhydrid in geringem Überschuß versetzt. Nach längerem Stehen im Vakuumexsikkator scheiden sich feine weiße Kristalle ab, die durch Umkristallisieren aus Wasser in Form weißer Nadeln erhalten werden. Sie enthalten $^1/_2$ Molekül Kristallwasser und schmelzen bei 149,5°.

Analyse.

1. Wasserbestimmung:

Sbst.: 0,2256 g; H_2O: 0,0089 g

$C_{14}H_{16}O_2N_2 + {}^1/_2\,H_2O$ (Mol.-Gew. 253)

Berechnet:	Gefunden:
3,56% H_2O.	3,94% H_2O.

2. Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung:

Sbst.: 0,1658 g; CO_2: 0,4180 g; H_2O: 0,0980 g

$C_{14}H_{16}O_2N_2$ (Mol.-Gew. 244)

Berechnet:	Gefunden:
68,85% C.	68,76% C.
6,56% H.	6,61% H.

Benzoylverbindung des ana-Amido-o-Chinobenzyl-äthyläthers.

Der rohe Amidoäthyläther wird in Wasser suspendiert und mit der nötigen Menge Benzoylchlorid und verdünnter Natronlauge im Überschuß versetzt. Nachdem durch Umschütteln und gelindes Erwärmen der Überschuß an Benzoylchlorid zerstört und die sich zuerst ölig abscheidende Benzoylverbindung zu festen Klumpen erstarrt ist, filtriert man ab, wäscht gut aus und kristallisiert das Produkt aus heißem wässrigem Alkohol um. Die Benzoylverbindung bildet aus diesem Lösungsmittel fast farblose glänzende Blättchen, die bei 132° schmelzen und 2 Moleküle Kristallwasser enthalten.

Analyse.

1. Wasserbestimmung:

Sbst.: 0,2174 g; H_2O: 0,0211 g

$C_{19}H_{18}O_2N_2 + 2H_2O$ (Mol.-Gew. 342)

Berechnet:	Gefunden:
10,50% H_2O.	9,70% H_2O.

2. Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung:

Sbst.: 0,1311 g; CO_2: 0,3585 g; H_2O: 0,0719 g

$C_{19}H_{18}O_2N_2$ (Mol.-Gew. 306)

Berechnet:	Gefunden:
74,51% C.	74,58% C.
5,88% H.	6,14% H.

Versuche zum Ersatz der Amidogruppe im Amido-Chinobenzyläthyläther durch Halogen nach Sandmeyer.

Um den Amido-Chinobenzyläthyläther der Sandmeyerschen Reaktion zu unterwerfen, löste ich 4 g desselben in mäßig konzentrierter Salzsäure und diazotierte die Lösung vorsichtig unter Eiskühlung mit einer wässrigen Natriumnitritlösung. Um die Diazogruppe durch Chlor zu ersetzen, wurde die Flüssigkeit allmählich in eine auf 40—50° erwärmte Lösung von Kupferchlorür in konzentrierter Salzsäure gegossen. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert, wobei aber nur sehr geringe Mengen eines Öles übergingen, die in Schwefelsäure gelöst und mit Ammoniak wieder ausgefällt wurden. Die im Kolben zurückbleibende Flüssigkeit wurde filtriert und das Filtrat sowie der Rückstand, jedes für sich, mit Äther extrahiert. Sowohl das durch Destillation mit Wasserdampf als auch das aus den Ätherauszügen gewonnene Produkt war der Menge nach so wenig und so unrein, daß diese Methode, besonders in Anbetracht der schlechten Ausbeuten, die man schon bei der Reduktion des Nitroäthyläthers erhält, nicht zu dem gewünschten Ziel zu führen schien. Ich machte in ähnlicher Weise den Versuch, die Diazotierung in schwefelsaurer Lösung vorzunehmen, sowie die Amidogruppe nach Sandmeyer durch Brom zu ersetzen, hatte jedoch auch dabei keinen besseren Erfolg. Es scheinen sich dabei in vorwiegender Menge die betreffenden Oxyverbindungen zu bilden.

Ich hoffte, bei der Reduktion des von Nœther[1] dargestellten, höher als der entsprechende Äthyläther

[1] P. Nœther, Inaug.-Diss. Freiburg i. B. 1910.

schmelzenden Methyläthers des ana-Nitro-o-Chinobenzylalkohols bessere Ausbeuten oder doch ein besser kristallisierendes Amidoprodukt zu bekommen, das sich für die Sandmeyersche Reaktion eignen würde. Ich stellte daher zunächst den Amidomethyläther des Chinobenzylalkohols dar und charakterisierte ihn durch mehrere Derivate.

ana-Amido-o-Chinobenzylmethyläther.

Die Reduktion des Nitromethyläthers wurde sowohl mittels Eisenpulvers als auch mit Zinnchlorür und Salzsäure ausgeführt. Die Reduktion mit Eisenpulver wurde analog der Reduktion des Nitroäthyläthers vorgenommen. Beim Verdunsten des Ätherauszuges erhielt ich wiederum eine dickflüssige, nur zum Teil kristallinische Masse, aus der es schwer war, ein reines Produkt zu isolieren. Auch durch Auflösen in Benzol und Fällen der Lösung mit Ligroin bekam ich keine Kristalle, wohl weil es schwer ist, die Feuchtigkeit vollständig auszuschließen. Man kann aber dieses Rohprodukt gut zur Darstellung der Derivate benutzen.

Führt man die Reduktion des Nitro-Chinobenzylmethyläthers mit Zinnchlorür und Salzsäure aus, so gelingt es leichter, das gebildete Amidoderivat kristallinisch zu gewinnen. Ich löste 1 g Nitromethyläther in konzentrierter Salzsäure und gab unter Eiskühlung allmählich eine Lösung von 3,2 g Zinnchlorür in konzentrierter Salzsäure hinzu, wobei sich ein braunroter Nieder-

schlag von Zinndoppelsalz bildete. Nach einigem Stehen und viertelstündigem Erhitzen auf dem Dampfbade verdünnte ich mit viel Wasser und versetzte unter guter Eiskühlung mit überschüssiger Kalilauge. Der Amidomethyläther fällt dadurch in gelben Nadeln aus, während die größte Menge des Zinnhydroxydes gelöst wird. Zur weiteren Reinigung wurde der sorgfältig getrocknete Niederschlag in heißem Benzol gelöst, wobei ein geringer Rückstand blieb, der abfiltriert wurde. Wird das Filtrat mit viel Ligroin überschichtet, so scheidet sich der Amidomethyläther nach längerem Stehen der Flüssigkeit in Form eines gelben kristallinischen Niederschlags aus. Er schmilzt bei 115°, hat also, wie zu erwarten war, einen höheren Schmelzpunkt wie der entsprechende Äthyläther.

Analyse.

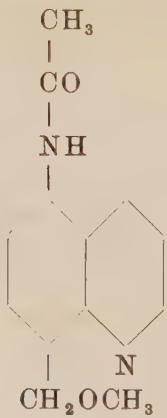
Stickstoffbestimmung:

Sbst.: 0,1109 g; N: 15,3 ccm (23°, 750 mm)

$C_{11}H_{12}ON_2$ (Mol.-Gew. 188)

Berechnet:	Gefunden:
14,91% N.	15,26% N.

Acetylverbindung des ana-Amido-o-Chinobenzylmethyläthers.



Das Amidoprodukt wird in wenig Benzol gelöst, von ungelösten Verunreinigungen abfiltriert, und das Filtrat mit Essigsäureanhydrid in geringem Überschuß versetzt. Nach längerem Stehen im Vakuumexsikkator scheidet sich die Acetylverbindung in Form von fast farblosen Kristallen aus, die bei 168° schmelzen. Sie können aus wässrigem Alkohol umkristallisiert werden und zeigen dann den gleichen Schmelzpunkt.

Analyse.

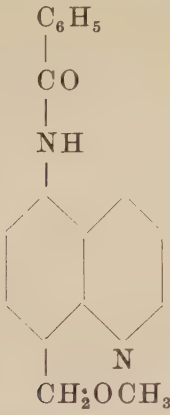
Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung:

Sbst.: 0,1242 g; CO_2: 0,3086 g; H_2O: 0,0703 g

$C_{13}H_{14}O_2N_2$ (Mol.-Gew. 230)

Berechnet:	Gefunden:
67,82 % C.	67,77 % C.
6,08 % H.	6,33 % H.

Benzoylverbindung des ana-Amido-o-Chinobenzylmethyläthers.



Der rohe Amidomethyläther wird mit Wasser, der hinreichenden Menge Benzoylchlorid und überschüssiger verdünnter Natronlauge gut verrührt und bis zur Zerstörung des überschüssigen Benzoylchlorids erwärmt. Nach dem Erkalten wird die abgeschiedene Kristall-

masse abfiltriert und nach dem Auswaschen mit Wasser aus heißem wässrigem Alkohol umkristallisiert. Die Benzoylverbindung fällt aus diesem Lösungsmittel in farblosen Nadeln aus, die 1 Molekül Kristallwasser enthalten und bei 166° schmelzen.

Analyse.

1. Wasserbestimmung:

Sbst.: 0,2353 g; H_2O: 0,0149 g

$C_{18}H_{16}O_2N_2 + H_2O$ (Mol.-Gew. 310)

Berechnet:	Gefunden:
5,81% H_2O.	6,33% H_2O.

2. Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung:

Sbst.: 0,1597 g; CO_2: 0,4326 g; H_2O: 0,0825 g

$C_{18}H_{16}O_2N_2$ (Mol.-Gew. 292)

Berechnet:	Gefunden:
73,97% C.	73,88% C.
5,48% H.	5,78% H.

Salzsaures Salz des ana-Amido-o-Chinobenzylmethyläthers.

Erhitzt man das Amidoprodukt mit konzentrierter Salzsäure, so bildet sich ein tiefroter Niederschlag von salzsaurem Salz, der nach dem Abfiltrieren und Auswaschen im Trockenschrank oder über Chlorcalcium getrocknet wird. Die Chlorbestimmungen ergaben einen wechselnden Chlorgehalt, der zwischen den beiden Werten lag, die sich für die Anlagerung von einem Molekül oder von zwei Molekülen Salzsäure berechnen.

Analysen:

Chlorbestimmungen:

Sbst.: 0,1075 g; AgCl: 0,0879 g

$C_{11}H_{12}ON_2 \cdot HCl$ (Mol.-Gew. 224,5)

oder $C_{11}H_{12}ON_2 \cdot 2HCl$ (Mol.-Gew. 261)

Berechnet:	Gefunden:
Für 1 HCl: 15,81% Cl.	20,23% Cl.
Für 2 HCl: 27,21% Cl.	

Sbst.: 0,1088 g; AgCl: 0,0741 g

$C_{11}H_{12}ON_2 \cdot HCl$ (Mol.-Gew. 224,5)
oder $C_{11}H_{12}ON_2 \cdot 2HCl$ (Mol.-Gew. 261)

Berechnet:	Gefunden:
Für 1 HCl: 15,81% Cl.	16,85% Cl.
Für 2 HCl: 27,21% Cl.	

Da ich vermutete, daß in der wässrigen salzsauren Lösung vielleicht eine teilweise Dissoziation stattfindet, löste ich das Amidoprodukt in absolutem Äther und leitete in diese Lösung bis zur Sättigung trocknen Chlorwasserstoff ein. Es bildete sich hierbei wieder ein schöner roter Niederschlag, der abfiltriert, gut mit absolutem Äther ausgewaschen und im Vakuumexsikkator über Kali getrocknet wurde. Die Chlorbestimmung nach Carius ergab aber auch in diesem Falle einen Chlorgehalt, der zwischen den für 1 Molekül und 2 Moleküle Salzsäure berechneten lag. Es scheint sich demnach ein Salz mit 2 Molekülen Salzsäure zu bilden, das aber an der Luft sehr leicht Salzsäure abgibt, sodaß man immer ein Gemisch von Salzen bekommt.

Analyse.

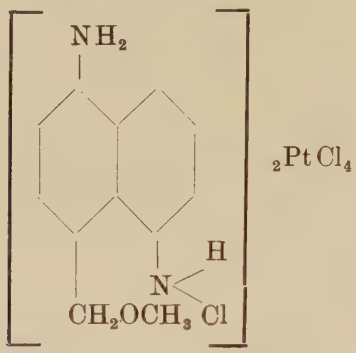
Chlorbestimmung:

Sbst.: 0,1180 g; AgCl: 0,0925 g

$C_{11}H_{12}ON_2 \cdot HCl$ (Mol.-Gew. 224,5)
oder $C_{11}H_{12}ON_2 \cdot 2HCl$ (Mol.-Gew. 261)

Berechnet:	Gefunden:
Für 1 HCl: 15,81% Cl.	19,39% Cl.
Für 2 HCl: 27,21% Cl.	

Platindoppelsalz des ana-Amido-o-Chinobenzylmethyläthers.



Der Amidomethyläther wird in konzentrierter Salzsäure gelöst und mit der nötigen Menge Platinchlorid versetzt. Das Platindoppelsalz fällt sogleich als roter mikrokristallinischer Niederschlag aus. Nach kurzem Erwärmen filtriert man die Kristalle ab, wäscht sie mit etwas kaltem Wasser aus, und trocknet sie auf einem Tonteller. Sie verlieren bei 100° 6 Moleküle Kristallwasser und zersetzen sich bei weiterem Erhitzen allmählich ohne zu schmelzen.

Analyse:

1. Wasserbestimmung:

Sbst. 0,1405 g; H_2O: 0,0170 g

$(C_{11}H_{12}ON_2 . HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 6H_2O$ (Mol.-Gew. 894)

Berechnet:	Gefunden:
12,08% H_2O.	12,10% H_2O.

2. Platinbestimmung:

Sbst.: 0,1238 g; Pt: 0,0306 g

$(C_{11}H_{12}ON_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ (Mol.-Gew. 786)

Berechnet:	Gefunden:
24,84% Pt.	24,72% Pt.

Da auch die Reduktion des Methyläthers des ana-Nitro-o-Chinobenzylalkohols keine besseren Ausbeuten liefert als die des Äthyläthers, und der Amidomethyläther ebenfalls nur sehr schwer in reinem Zustand zu erhalten ist, so konnte ein Ersatz der Amidogruppe durch Halogen nach Sandmeyer nicht ausgeführt werden.

Zusammenstellung:

1. Die von Eberhardt angegebene Methode der Darstellung des ana-Nitro-o-Chinolinaldehyds durch Kochen des ana-Nitro-o-Chinobenzyläthers mit konzentrierter Salpetersäure wurde genauer ausgearbeitet, und es sind die Bedingungen festgestellt worden, unter denen die günstigsten Ausbeuten an Nitroaldehyd erhalten werden. Dabei hat es sich gezeigt, daß die Oxydation des Methyläthers etwas besser verläuft, als diejenige des entsprechenden Äthyläthers.

2. Vom ana-Nitro-o-Chinolinaldehyd habe ich das Phenylhydrazon, das Oxim, das Semicarbazon, sowie das Anilid und o-Toluidid dargestellt und außerdem einige Kondensationen mit Amidochinolinen ausgeführt, die gut charakterisierte Produkte lieferten.

3. Der ana-Nitro-o-Chinolinaldehyd kann sowohl mit Eisenpulver und Essigsäure als auch mit Zinnchlorür und Salzsäure zu dem entsprechenden Amidoaldehyd reduziert werden, doch liefert die letzte Methode etwas bessere Ausbeuten. Der ana-Amido-o-Chinolinaldehyd ist durch das salzsaure Salz, das Platinsalz, die Acetylverbindung einerseits und durch das Azin, Phenylhydrazon und Semicarbazon andrerseits charakterisiert worden.

4. Der von Eberhardt zuerst beschriebene p-Nitro-o-Chinolinaldehyd wurde nach dessen Angaben durch direkte Nitrierung des o-Chinolinaldehyds mit Salpeterschwefelsäure erhalten, doch sind die Ausbeuten stets sehr ungünstige. Von ihm ist noch eine Kondensation mit p-Amidochinolin ausgeführt worden, die ein gut kristallisierendes Produkt liefert.

5. Die Reduktion des p-Nitro-o-Chinolinaldehyds gelingt am besten mit Zinnchlorür und Salzsäure, doch sind die Ausbeuten geringe. Vom p-Amidoaldehyd sind die Acetylverbindung und das Azin dargestellt worden.

6. ana-Nitro-o-Chinobenzyläthyläther und -methyläther lassen sich mit Eisenpulver und etwas Essigsäure oder auch mit Zinnchlorür und Salzsäure zu den entsprechenden Amidoverbindungen reduzieren, doch sind letztere schwer in reinem Zustand zu erhalten.

7. Sowohl vom ana-Amido-o-Chinobenzyläthyläther als auch von dem entsprechenden Methyläther sind zur Charakterisierung einige Derivate, wie Acetyl- und Benzoylverbindung, vom Methyläther auch das Platinsalz hergestellt worden.

8. Der Versuch, in die genannten Amidochinobenzyläther Halogen nach Sandmeyer einzuführen, ist mißlungen, da wohl in der Hauptsache für die Diazogruppe Hydroxyl eintritt und so Oxyderivate gebildet werden.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Universitäts-Laboratorium (Abteilung der naturwissenschaftlich-mathematischen Fakultät) zu Freiburg i. Br. ausgeführt.

Herrn Professor Dr. Howitz, dem ich die Anregung zu dieser Arbeit verdanke, möchte ich auch an dieser Stelle für die jederzeit freundlichst gewährte Unterstützung meinen wärmsten Dank aussprechen.

Freiburg i. Br., im Juli 1913.